

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 22 DEC 2004

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen:

10 2004 002 499.5

Anmeldetag:

17. Januar 2004

Anmelder/Inhaber:

Degussa AG, 40474 Düsseldorf/DE

Bezeichnung:

Verfahren zur Verhinderung von Anfeuerungs-
effekten bei Imprägnierungen von Substraten

IPC:

C 04 B 41/49

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 4. März 2004

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Wallner

Verfahren zur Verhinderung von Anfeuerungseffekten bei Imprägnierungen von Substraten

Die vorliegende Erfindung betrifft ein spezielles Verfahren zur Verhinderung von Anfeuerungseffekten, d. h. Farbveränderungen bei der Imprägnierung von porösen anorganischen Substraten, insbesondere für Bautenschutzmaßnahmen.

Imprägnierungen von porösen mineralischen Baustoffen, zur oberflächlichen Öl- und Wasserabweisung werden seit langem in der Praxis verwendet und wird vielfach auch unter dem Begriff „Easy-to-clean“ (leicht zu reinigen) abgehandelt. Neuerdings gibt es auch Imprägnierungen, die Schmutz, Tinte und Farbe abweisend wirken. Diese Wirkung wird auch landläufig Antigraffiti-effekt genannt. Bei den Imprägnierungen handelt es sich dann um Antigraffiti-imprägnierungen.

Ein Beispiel solch einer Antigraffiti-imprägnierung ist ein Produkt, wie es aus Beispiel 1 der DE-A 199 55 047 zu entnehmen ist.

EP 1 193 302 A2 lehrt ein Verfahren zur Easy-to-clean-Ausstattung anorganischer Substrate in zwei Schritten, wobei insbesondere auf einen möglichst geringen Verbrauch an Imprägniermittel, d. h. auf die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens abgestellt wird.

Aus EP 1 358 946 A1 ist ein Verfahren zur Imprägnierung von porösen mineralischen Substraten bekannt, wobei die so genannte „Airless“- bzw. „HVLP“-Sprühtechnik zum Einsatz kommt.

Zur Wasser und Öl abweisenden Imprägnierung von mineralischen Substraten werden auch fluorierte Harzsysteme verwendet, wie z. B. diverse Zonyl-Typen der Firma DuPont oder entsprechende Produkte anderer Hersteller, wie beispielsweise Wacker BS 28 oder Wacker BS 29.

Zur rein Wasser abweisenden Ausrüstung von mineralischen Substraten werden häufig flüssige Siliconharze, Siliconharzemulsionen oder Lösungen von

Siliconharzen, wie beispielsweise Wacker BS 290 oder Goldschmidt HL 100, verwendet.

5 Auch Harzlösungen oder -emulsionen, z. B. Acrylatharze, sowie auch Kombinationen aus den oben genannten Imprägniermitteln werden in der Praxis zum Schutz von Oberflächen mineralischer Baustoffe eingesetzt.

10 Allen diesen Imprägnierungen ist es gemeinsam, dass sie zu teils starker und nachhaltiger Farbvertiefung der behandelten Substratoberflächen führen, insbesondere wenn sie in hoher Konzentration auf mineralischen Oberflächen appliziert werden. Dieser Effekt wird auch anfeuern der Oberfläche genannt und ist häufig unerwünscht, insbesondere dann, wenn im Rahmen einer Bautenschutzmaßnahme nur Teile einer Fassade geschützt werden sollen. So werden beispielsweise Gebäudefassaden gegen Graffiti oftmals nur bis zu einer
15 Höhe von 2 bis 3 m geschützt. Daher werden die vorgenannten Imprägniermittel häufig nur in geringer Konzentration verwendet, obgleich eine hohe Konzentration wünschenswert wäre, um die gewünschten Effekte, wie permanenten Graffitischutz, zu erreichen oder zu verbessern. Im Falle von permanenten Antigraffitiimprägnierungen, beispielsweise gemäß EP1 193 302 A2, ist oftmals eine
20 deutliche Farbvertiefung des behandelten im Vergleich zum unbehandelten Substrat erkennbar.

Daher bestand die Aufgabe, eine Möglichkeit bereitzustellen, Farbveränderungen bei der Imprägnierung porösen anorganischer Substrate zu mindern.

25

Die gestellte Aufgabe wird erfindungsgemäß entsprechend den Angaben der Patentansprüche gelöst.

30 So wurde überraschenderweise gefunden, dass die oben geschilderte farbvertiefende Wirkung praktisch sogar vollständig vermieden werden kann, wenn unter die Imprägnierung eine wirksame Grundierung gesetzt wird, ohne dass die Wirksamkeit der Imprägnierung durch den zusätzlichen Schritt vermindert wird. Als

wirksame Grundiermittel haben sich solche Stoffe als vorteilhaft erwiesen, die das Eindringen einer nachfolgend aufgetragenen Imprägnierung in das Substrat verhindern. D. h. die Grundierung soll erfindungsgemäß so ausgeführt sein, dass sie vor dem Aufbringen des Imprägniermittels bereits wirkungsvoll hydrophobe und oleophobe Eigenschaften aufweist, da ein noch nicht ausgehärteter Wirkstoff des Imprägniermaterials auch Lösemittelcharakter besitzt (unpolare Flüssigkeit mit niedriger Oberflächenspannung). So ist beim vorliegenden Verfahren geeigneterweise darauf zu achten, dass vor Auftrag der Imprägnierung die Grundierung soweit ausgehärtet sein muss, dass die dadurch erreichte hydrophobe und oleophobe Wirkung ausreicht, das Eindringen des Imprägniermittels in das Substrat zu verhindern. Des Weiteren ist auch das Grundierungsmittel geeigneterweise so zu wählen, dass es die Oberfläche des Substrats farblich nicht verändert.

Ferner wurde gefunden, dass sich hierzu viele hydro- und oleophobierende Stoffe, die gewöhnlich in verdünnter Form als Imprägniermittel verwendet werden, vorteilhaft eignen. Insbesondere handelt es sich um fluorfunktionelle Produkte, wie sie beispielsweise aber nicht ausschließlich aus EP 0 846 716 A2, EP 0 846 717 A2, DE-A 199 55 047 sowie EP 1 193 302 A2 zu entnehmen sind.

20

So werden beim vorliegenden Verfahren als Grundiermittel bevorzugt Fluoralkylgruppen tragende Siloxane oder Siliconharze sowie fluorierte Harzsysteme eingesetzt, wie zum Beispiel Produkte aus der Marken-Reihe Zonyl®, insbesondere Zonyl® 9361, 225, 210, 9027, 8740, 321, 329, oder entsprechende Produkte anderer Hersteller, wie beispielsweise Wacker BS 28 oder BS 29. Allen diesen Produkten ist gemeinsam, dass sie Fluoralkylfunktionen enthalten und starke hydro- und oleophobe Effekte an der Oberfläche mineralischer Substrate erzeugen können.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Verhinderung von Anfeuerungseffekten bei der Imprägnierung poröser anorganischer Substrate, indem man auf die zu behandelnde Substratoberfläche zunächst ein Grundierungsmittel aufbringt, die Grundierung trocknen und aushärten lässt, wobei

die Substratoberfläche hydrophobe und oleophobe Eigenschaften erlangt, so dass darauf aufgebrachte Tropfen Wasser verdunsten, bevor sie in das Substrat eindringen, und ein ebenfalls darauf aufgebrachter Tropfen n-Decan nach etwa 30 Sekunden Einwirkzeit entfernt werden kann, ohne dass die Tropfen dunkle
5 Flecken auf der Substratoberfläche hinterlassen, und man nachfolgend die Imprägnierung, insbesondere eine Easy-to-clean-Imprägnierung, beispielsweise eine Antigraffiti-Imprägnierung, in an sich bekannter Weise durchführt.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat somit die vorteilhafte Wirkung, dass die
10 ursprüngliche Farbe, d. h. die farbliche Erscheinung des Substrats durch eine gezielte und wohl kontrollierte, spezielle Wasser und Öl, d. h. grundsätzlich alle Flüssigkeiten abweisende Grundierung bzw. Versiegelung in der Regel nicht oder nur in akzeptablem Umfang unveränderbar wird und so auch das nachfolgend aufgebrachte Imprägniermittel bzw. Beschichtungsmittel an einer Tiefenpenetration,
15 die ansonsten zu einer zusätzlichen nicht akzeptablen Farbvertiefung führen würde, gehindert wird, insbesondere für so genannte Easy-to-clean-Imprägniermittel bzw. Antigraffiti-Imprägnierungen, wie sie u. a. aus WO 92/21729, EP 0 846 716 A2, EP 0 846 717 A2, DE-A 199 55 047, EP1 193 302 A2, EP 1 358 946 A1 sowie WO 88/10284 zu entnehmen sind. Es wird ausdrücklich darauf hingewiesen, dass
20 die Inhalte der zuvor genannten sowie auch der nachfolgend genannten Dokumente in vollem Umfang der Offenbarung der vorliegenden Anmeldung zuzurechnen sind.

So setzt man beim erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt ein Grundiermittel ein, welches mindestens eine fluorfunktionelle Komponente, nachfolgend auch Wirkstoff
25 genannt, enthält.

Besonders bevorzugt sind Grundiermittel, die mindestens eine fluoralkylsilylfunktionelle Komponente enthalten.

30 Insbesondere verwendet man vorteilhaft Grundiermittel, die mindestens ein Cokondensat aus mindestens einem fluoralkylfunktionellen Silan und mindestens einem aminoalkylfunktionellen Silan enthalten oder die mindestens ein

fluoralkylmodifiziertes Acrylatpolymer bzw. mindestens ein fluorfunktionelles Acrylcopolymer enthalten.

5 Geeigneterweise setzt man Grundiermittel auf Wasser-, Alkohol- oder Wasser/Alkoholbasis ein. Man kann besagte Grundiermittel aber auch als konzentriertes Wirkstoffsystem einsetzen.

10 Als bevorzugte Beispiele sind hier folgende Grundiermittel zu nennen: Zonyl® 321 oder Zonyl® 329 oder wässrige Lösungen aus Zonyl® 8857, 8867, 8952, 8740 oder Zonyl® 9027 oder Protectosil® Antigraffiti, Protectosil® SC Concentrate, DYNASYLAN® F 8815, DYNASYLAN® F 8800, SIVOClear, DYNASYLAN® F 8262 oder DYNASYLAN® F 8263 sowie deren Lösungen in Wasser und/oder Alkoholen oder einer Mischung aus mindestens zwei der zuvor genannten Systeme.

15 Geeigneterweise verwendet man beim erfindungsgemäßen Verfahren ein Grundierungsmittel mit einem Gehalt an fluorfunktionellen Wirkstoffen von 0,5 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise mit 1 bis 20 Gew.-%, besonders bevorzugt mit 3 bis 15 Gew.-%.

20 Beim erfindungsgemäßen Verfahren bringt man das Grundierungsmittel vorzugsweise durch Sprühen, Streichen, Rollen oder Rakeln auf.

25 So wird das Grundierungsmittel vorteilhaft in einer Menge von 25 bis 200 g/m² aufgebracht, bevorzugt sind dabei Mengen von 40 bis 150 g/m², besonders bevorzugt 50 bis 130 g/m², ganz besonders bevorzugt 60 bis 110 g/m², insbesondere 70 bis 90 g Grundierungsmittel pro m² der zu behandelnden Substratoberfläche.

30 Weiterhin ist beim erfindungsgemäßen Verfahren von Vorteil, wenn man die Grundierung bei einer Temperatur von 5 bis 40 °C und einer relativen Luftfeuchte von 30 bis 80 % trocknen sowie aushärten lässt.

- In der Regel wird beim erfindungsgemäßen Verfahren die hydrophob und oleophob wirkende Grundierung so gewählt und ausgeführt, dass ein auf diese Grundierung aufgebracht Tropfen Wasser und/oder Ethanol auf dem Substrat keinen dunklen Fleck hinterlässt, bevor er verdunstet, und ein auf diese Grundierung aufgebracht
- 5 Tropfen Öl oder organisches Lösemittel von der Substratoberfläche abperlt ohne eine dunkle Fläche bzw. Fleck, d. h. eine Farbveränderung der grundierten bzw. versiegelten Substratoberfläche zu hinterlassen. Für den Test auf Oleophobie verwendet man als Modellsubstrat in der Regel n-Decan.
- 10 Als Imprägniermittel bevorzugt man beim erfindungsgemäßen Verfahren das Produkt Protectosil® Antigraffiti oder ähnliche fluoralkyl-/aminoalkyl-/alkoxy- bzw. hydroxyfunktionelle Silancooligomere oder eine konzentrierte oder eine wässrige oder eine alkoholische oder eine Wasser, gegebenenfalls organische oder anorganische Säure, wie Ameisensäure, Essigsäure oder Salzsäure, sowie Alkohol, wie Methanol,
- 15 Ethanol oder Isopropanol, enthaltende Lösung, die als Wirkstoff fluoralkyl-/aminoalkyl-/alkoxy- bzw. hydroxyfunktionelle Silancooligomere enthält. Oder man kann erfindungsgemäß als Imprägniermittel ein monomeres Fluoralkylalkoxysilan, wie Tridecafluor-1,1,2,2-tetrahydrooctyltrimethoxysilan oder Tridecafluor-1,1,2,2-tetrahydrooctyltriethoxysilan, um nur einige Beispiele zu nennen, oder eine wässrige
- 20 oder alkoholische Zubereitung, die unter anderem mindestens ein solches Fluoralkylalkoxysilan oder ein partielles Hydrolysat eines Fluoralkylalkoxysilans oder mindestens ein entsprechendes Oligomer enthält, vorteilhaft verwenden. So kann beispielsweise das Produkt aus Beispiel 1 der EP 1 101 787 A2 erfindungsgemäß verwendbar werden, wenn man es vorzugsweise mit Wasser im Gewichtsverhältnis
- 25 von 1 : 2 bis 1 : 15 verdünnt; man kann aber auch andere Einsatzstoffkonzentrationen wählen.

Auch das Imprägniermittel trägt man beim erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt durch Sprühen, Streichen, Rollen oder Rakeln auf.

30

Insbesondere eignen sich für das Aufsprühen der besagten Mittel die „Airless“- oder „HVL“-Verfahren, vgl. EP 1 358 946 A1. Diese Sprühverfahren sind im Rahmen des

erfindungsgemäßen Verfahrens sowohl für den Auftrag der besagten Grundierungs- als auch der Imprägnierungsmittel vorteilhaft geeignet.

- Besonders bevorzugt verwendet man beim erfindungsgemäßen Verfahren als
- 5 Grundierungsmittel Zonyl[®] 321, 329 oder Zonyl[®] 9027 oder eine Mischung aus mindestens zwei der zuvor genannten Zonyl[®]-Typen oder entsprechend verdünnte Lösungen in Wasser und als Imprägnierungsmittel Protectosil[®] Antigraffiti, einem fluoralkyl-/triaminoalkyl-/alkoxy- bzw. hydroxyfunktionellem Siloxansystem.
- 10 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch die Verwendung von fluorfunktionellen bzw. fluoralkylgruppenmodifizierten Acrylharzen aus der Reihe Zonyl[®] 321, Zonyl[®] 329, Zonyl[®] 8857, Zonyl[®] 8867, Zonyl[®] 8952, Zonyl[®] 8740, Zonyl[®] 9027 (vgl. u. a. US 5 798 415, EP 0 714 921 A1) sowie fluoralkyl-/aminoalkyl-/alkoxy- bzw. hydroxyfunktionellen Siloxansystemen oder fluoralkylfunktionellen
- 15 Silan- bzw. Siloxansystemen aus der Reihe Protectosil[®] Antigraffiti, Protectosil[®] SC Concentrate bzw. DYNASYLAN[®] F 8815 (vgl. EP 1 101 787 A2), DYNASYLAN[®] F 8800 (vgl. EP 0 846 716 A2 und EP 0 846 717 A2), SIVOClear (vgl. DE-Anmeldung 103 36 544.3), DYNASYLAN[®] F 8262 sowie DYNASYLAN[®] F 8263 (vgl. EP 0 846 715 A2 sowie EP 1 033 395 A2) oder Mischungen aus mindestens zwei
- 20 der zuvor genannten Wirkstoffe bzw. Wirkstoffsysteme oder deren Lösungen in Wasser und/oder Alkohol als Grundierungsmittel zur Verhinderung von Anfeuerungseffekten von Substraten bei Bautenschutzmaßnahmen durch Imprägnierung.
- 25 Im Allgemeinen beinhaltet das erfindungsgemäße Verfahren einen speziellen Grundierungsschritt und mindestens einen nachfolgenden Imprägnierschritt. Für die Grundierung verwendet man geeigneterweise ein Mittel, das eine fluorfunktionelle Verbindung als Wirkstoff enthält, wobei nach Trocknen und Aushärten die auf das zu behandelnde Substrat aufgebrachte Grundierung sowohl hydrophobe als auch
- 30 oleophobe Eigenschaften aufweist und dadurch die Substratoberfläche vor dem Eindringen des Imprägnierungsmittels in das Substrat und damit vor unerwünschten Farbänderungen geschützt werden kann. Die spezielle Grundierung verhindert so

vorteilhaft das Anfeuern von empfindlichen porösen, d. h. saugfähigen Substraten durch Imprägnierung, wobei die Porosität der zu behandelnden Substrate in der Regel von 0,5 bis 20 Vol.-% reicht.

- 5 So enthält das Grundiermittel in der Regel hydro- und oleophob wirkende Komponenten, d. h. Wirkstoffe, vorzugsweise Fluoralkylsilansysteme, fluoralkylmodifizierte Acrylatpolymerlösungen oder fluorierte Acrylcopolymere. So handelt es sich bei besagten acrylatbasierenden Systemen, beispielsweise bei Zonyl® 321 und 329, vorzugsweise um kationische acrylcopolymerhaltige
- 10 Zusammensetzungen auf Wasser-, Alkohol- und/oder Lösemittelbasis.

- Ferner liegt der Wirkstoffgehalt in solchen Zusammensetzungen bevorzugt bei 0,5 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt bei 1 bis 10 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt bei 2 bis 8 Gew.-%, insbesondere bei 3 bis 5 Gew.-%. Solche
- 15 Zusammensetzungen besitzen in der Regel einen pH-Wert von 4 bis 10, insbesondere saure Systeme von 4,5 bis 6 oder neutrale bis leicht basische von 7 bis 9.

- Solche Zusammensetzungen, die mindestens ein fluorfunktionelles Acrylpolymer
- 20 bzw. Acrylcopolymer enthalten, können beispielsweise als Lösung, Emulsion oder Dispersion mit vorzugsweise leicht beweglichen, flüssigen, über honigartigen bis hin zu pastenartigen Charakter besitzen. Dabei können als Alkohole beispielsweise Methanol, Ethanol und/oder i-Propanol – aber nicht ausschließlich – oder als Lösemittel beispielsweise N-Methylpyrrolidon eingesetzt werden.

25

Die Imprägnierung besteht vorzugsweise aus wasserlöslichen und fluoralkylsilanbasierenden Systemen. Man kann aber auch andere Imprägniermittel verwenden, sofern Sie auf die Grundierung auftragbar sind.

- 30 Um eine Farbvertiefung bei der Grundierung zu vermeiden, wird beim erfindungsgemäßen Verfahren geeigneterweise ein Grundierungsmittel verwendet, das eine Wirkstoffkonzentration von ≤ 30 Gew.-% aufweist. Um eine ausreichende

Wirksamkeit der Grundierung sicherzustellen, sollte bei dem erfindungsgemäßen Verfahren andererseits ein Grundierungsmittel mit einer Wirkstoffkonzentration von $\geq 0,5$ Gew.-% eingesetzt werden.

5 Weiterhin ist beim erfindungsgemäßen Verfahren darauf zu achten, dass die Grundierung vor dem Auftrag der Imprägnierung genügend ausgehärtet ist, um ein tieferes und damit Farbänderungen bewirkendes Eindringen der Imprägnierung zu verhindern. Die ausreichende Aushärtezeit der Grundierung ist in der Regel von der verwendeten Wirkstoffkonzentration, von Temperatur und Luftfeuchtigkeit sowie von
10 der Art des verwendeten Wirkstoffs abhängig. So ist erfindungsgemäß für die Grundierung eine Aushärtezeit, Trockenzeit eingeschlossen, von vorteilhaft mindestens 4 Stunden zu beachten, geeigneterweise beträgt diese Zeit 6 Stunden, vorzugsweise 8 Stunden, besonders bevorzugt 16 Stunden, ganz besonders bevorzugt einen Tag, insbesondere 32 bis 48 Stunden, es kann aber auch eine Zeit
15 von mehreren Tagen bis hin zu einer Woche erforderlich sein. Die Aushärtemperatur liegt vorzugsweise zwischen 5 und 60 °C, besonders bevorzugt von 10 bis 40 °C, wobei die insbesondere im Freien resultierende bzw. vorherrschende relative Luftfeuchte möglichst niedrig, d. h. vorzugsweise bei etwa 0 bis 90 %, besonders bevorzugt bei 10 bis 80 % liegen sollte. Dabei kann die
20 behandelte Substratoberfläche, sofern erforderlich, zusätzlich beheizt bzw. einheitlich konditioniert werden. Zur Orientierung kann festgehalten werden, dass die Aushärtung vergleichsweise rascher erfolgt, wenn bei höherer Temperatur und niedriger Luftfeuchtigkeit gearbeitet wird und wenn eine hohe Wirkstoffkonzentration gewählt wird.

25

Vor dem Auftragen des Imprägniermittels, das vorzugsweise durch Sprühen im „HVLP“-Verfahren erfolgt, muss die Grundierung genügend ausgehärtet sein, d. h. sowohl besonders ausgeprägte hydrophobe als auch oleophobe Eigenschaften besitzen, damit keine Flüssigkeit zu tief, d. h. farbvertiefend in das Porensystem des

30 Substrats eindringen kann.

Sobald das Imprägniermittel auf die Grundierung aufgebracht ist, kann man das Imprägniermittel in an sich bekannter Weise, jedoch ohne eine Verfärbung des Substrats hervorzurufen, auftragen, trocknen und ebenfalls aushärten.

- 5 So ist das vorliegende Verfahren in der Regel zur Vermeidung von Anfeuerungseffekten, d. h. Farbvertiefung bei der Imprägnierung von porösen anorganischen Substraten, vorteilhaft geeignet, insbesondere bei der Antigraffitiimprägnierung zu schützender Substrate, vorzugsweise poröser mineralischer Substrate, wie Bauwerke, Bauwerksteile, Bauteile, Baustoffe, z. B.
- 10 Beton, Ziegel, Natur- und Kunststein, Keramik, Faserzementplatten, Mineralfaserplatten, um nur einige Beispiele zu nennen.

- Vorteilhaft wird durch das erfindungsgemäße Verfahren, insbesondere bei Antigraffitiimprägnierungen, die Leistungsfähigkeit bezüglich Permanenz und
- 15 Witterungsstabilität der Imprägnierung nicht signifikant beeinflusst, während jedoch das optische Erscheinungsbild des imprägnierten Substrats gegenüber bisherigen Verfahren stark und nachhaltig verbessert werden kann.

- So kann nun insbesondere eine Antigraffitiimprägnierung auch unter Einsatz eines
- 20 höher konzentrierten Imprägniermittels praktisch ohne eine Farbveränderung des Substrats und gleichzeitig in hoch wirksamer Weise durchgeführt werden.

Die vorliegende Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne den Gegenstand zu beschränken.

25

Beispiele:

- In den nachfolgenden Beispielen wird als anorganisches bzw. mineralisches Substrat „roter Mainsandstein“ verwendet. Dieses Substrat hat sich als besonders empfindlich
- 30 gegenüber Anfeuerungseffekten erwiesen.

Die Antigraffitieigenschaften werden mit Hilfe eines Filzstiftes (Edding 800) geprüft. Hierzu wird auf das behandelte Substrat ein Filzstiftstrich aufgebracht. Nach 5-minütigem Trocknen wird versucht, den Filzstiftstrich mit Ethanol und einem sauberen, saugfähigen Lappen zu entfernen. Gelingt die Entfernung vollständig ohne Zurückbleiben von einem Schatten, hervorgerufen durch in das Substrat eingedrungene Farbe, so ist der Test erfolgreich bestanden. Dieser Test wird in den Beispielen Filzstifttest genannt.

10 Die farbvertiefende Wirkung wird visuell festgestellt. Sieht das Substrat nach Imprägnierung so aus als wäre es mit Wasser komplett befeuchtet, so lautet das Ergebnis „stark farbvertiefende Wirkung“.

Ist das imprägnierte Substrat bezüglich Farbe nicht vom Originalsubstrat zu unterscheiden, so heißt das Ergebnis „keine farbvertiefende Wirkung“.

15

Ist eine farbvertiefende Wirkung (dunklere Farbe des imprägnierten Substrats) nur bei näherem Hinsehen sichtbar, so wird als Ergebnis „schwach farbvertiefende Wirkung“ festgehalten.

20 Ist eine deutliche farbvertiefende Wirkung schon von weitem und auf den ersten Blick erkennbar aber deutlich schwächer ausgeprägt als beim komplett durchfeuchteten Substrat, so lautet das Ergebnis „farbvertiefende Wirkung“.

25 Die Applikation der flüssigen Imprägnierungen sowie der flüssigen Grundierungen erfolgt mittels HVLP Sprühverfahren, vgl. EP 1 358 946 A1. Dabei wird die aufgetragene Menge durch sofortige Differenzwägung des Substrats bestimmt und in g/m² angegeben.

30 Um farbvertiefende Effekte schnell sichtbar zu machen, die sich erst mit der Zeit zeigen, werden die Substrate vor Beurteilung der farbvertiefenden Wirkung 16 Stunden bei 60 °C getempert. Die visuelle Beurteilung erfolgt nach Abkühlung der Substrate.

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

Antigraffitiimprägnierung mit einem Produkt entsprechend Beispiel 1 der DE 199 55 047 (nachfolgend auch als Antigraffitiimprägniermittel bzw. Antigraffitiimprägnierung oder kurz AGI bezeichnet):

5

Das Produkt AGI wird in drei Applikationsgängen nacheinander aufgesprüht. Direkt nach dem zweiten und dritten Sprühvorgang werden feine Tröpfchen, die sich auf dem Substrat gebildet haben, mit einem Pinsel zu einem gleichmäßigen Flüssigkeitsfilm auf der Oberfläche verteilt. Die Trocknungszeit zwischen den

10

Applikationsgängen beträgt jeweils ½ Stunde bei einer Temperatur von etwa 20 °C und einer relativen Luftfeuchte von ca. 50 %. ½ Stunde nach dem ersten Applikationsgang direkt vor dem zweiten Applikationsgang wird ein Tropfen Wasser auf das Substrat aufgebracht. Dieser verdunstet ohne einen dunklen Fleck zu hinterlassen. Ein auf das Substrat aufgetragener Tropfen n-Decan hinterlässt nach

15

30 Sekunden Einwirkzeit einen deutlichen dunklen Fleck. Die abschließende Trocknungs- bzw. Aushärtungszeit beträgt rund 16 Stunden bei einer Temperatur von etwa 60 °C. Der Gesamtproduktverbrauch beträgt 200 g/m². Der Filzstifttest ist bestanden. Die Imprägnierung erzeugt auf dem Substrat eine farbvertiefende Wirkung.

20

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

Imprägnierung mit Zonyl® 9027 (unverdünnt):

25

Zonyl® 9027 (Hersteller DuPont) wird in drei Applikationsgängen nacheinander aufgesprüht. Die Trocknungszeit zwischen den Applikationsgängen beträgt jeweils 1 Stunde bei einer Temperatur von etwa 20 °C und einer relativen Luftfeuchte von ca. 50 %. Direkt nach dem zweiten und dritten Sprühvorgang werden feine Tröpfchen, die sich auf dem Substrat gebildet haben, mit einem Pinsel zu einem gleichmäßigen Flüssigkeitsfilm auf der Oberfläche verteilt. Die abschließende

30

Trocknungs- bzw. Aushärtungszeit beträgt rund 16 Stunden bei einer Temperatur von etwa 60 °C. Der Gesamtproduktverbrauch beträgt 150 g/m². Der Filzstifttest ist

bestanden. Die Imprägnierung erzeugt auf dem Substrat eine stark farbvertiefende Wirkung.

Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel)

5 Imprägnierung mit Zonyl® 321 (unverdünnt):

10 Zonyl® 321 (Hersteller DuPont) wird in drei Applikationsgängen nacheinander aufgesprüht. Die Trocknungszeit zwischen den Applikationsgängen beträgt jeweils 1 Stunde bei einer Temperatur von etwa 20 °C und einer relativen Luftfeuchte von ca. 50 %. Direkt nach dem zweiten und dritten Sprühvorgang werden feine Tröpfchen, die sich auf dem Substrat gebildet haben, mit einem Pinsel zu einem gleichmäßigen Flüssigkeitsfilm auf der Oberfläche verteilt. Die abschließende Trocknungs- bzw. Aushärtungszeit beträgt rund 16 Stunden bei einer Temperatur von etwa 60 °C. Der Gesamtproduktverbrauch beträgt 150 g/m². Der Filzstifttest ist
15 bestanden. Die Imprägnierung erzeugt auf dem Substrat eine stark farbvertiefende Wirkung.

Beispiel 4 (Vergleichsbeispiel)

Imprägnierung mit HL 100 (Siliconharzimprägnierung, Hersteller Goldschmidt):

20

HL 100 wird in einem Applikationsgang bei einer Temperatur von etwa 20 °C und einer relativen Luftfeuchte von ca. 50 %. Die abschließende Trocknungs- bzw. Aushärtungszeit beträgt rund 16 Stunden bei einer Temperatur von etwa 60 °C. Der Gesamtproduktverbrauch beträgt 100 g/m². Das Substrat zeigt eine stark Wasser
25 abweisende Wirkung. Der Filzstifttest ist jedoch nicht bestanden. Die Imprägnierung erzeugt auf dem Substrat eine stark farbvertiefende Wirkung.

Beispiel 5 (Vergleichbeispiel)

Grundierung mit Zonyl® 329 (verdünnt), Imprägnierung mit einem Produkt

30 entsprechend Beispiel 1 der DE 199 55 047 (AGI):

1 Gew.-Teil Zonyl® 329 wird mit 4 Gew.-Teilen Wasser gemischt und mit einem Produktauftrag von 100 g/m² auf die Substratoberfläche gesprüht. Auf die soeben getrocknete Substratoberfläche (ca. ½ nach Applikation) wird bei einer Temperatur von etwa 20 °C und einer relativen Luftfeuchte von ca. 50 % ein Tropfen Wasser gegeben. Dieser dringt innerhalb weniger Minuten unter Hinterlassen eines dunklen Flecks in das Substrat ein. Direkt im Anschluss wird unverdünntes AGI in zwei Applikationsgängen mit einem Gesamtproduktverbrauch von 100 g/m² auf die Oberfläche gesprüht. Zwischen den Applikationsgängen werden feine Tröpfchen auf der Substratoberfläche mit einem Pinsel zu einem gleichmäßigen Flüssigkeitsfilm verteilt. Die Trocknungszeit zwischen den Applikationsgängen beträgt ½ Stunde. Die abschließende Trocknungs- bzw. Aushärtungszeit beträgt rund 16 Stunden bei einer Temperatur von etwa 60 °C. Der Filzstifttest ist bestanden. Die Imprägnierung erzeugt auf dem Substrat eine farbvertiefende Wirkung.

15 **Beispiel 6**

Grundierung mit Zonyl® 329 (verdünnt) und Verlängerung der Abbindezeit, d. h. eine Verlängerung der Trocknungs- und Aushärtungszeit der Grundierung vor der Imprägnierung mit AGI (unverdünnt):

20 1 Gew.-Teil Zonyl® 329 wird mit 4 Gew.-Teilen Wasser gemischt und mit einem Produktauftrag von 100 g/m² auf die Substratoberfläche gesprüht. Das Substrat wird 1 Tag bei einer Temperatur von etwa 20 °C und einer relativen Luftfeuchte von ca. 50 % im Labor gelagert. Die Grundierung erzeugt auf dem Substrat eine nur schwach farbvertiefende Wirkung. Auf das Substrat wird ein Tropfen Wasser
25 aufgebracht. Dieser verdunstet vollständig von der Substratoberfläche, ohne in das Substrat einzudringen (kein dunkler Fleck). Ein auf das Substrat aufgetragener Tropfen n-Decan kann nach 30 Sekunden Einwirkzeit entfernt werden, ohne einen dunklen Fleck zu hinterlassen. Im Anschluss daran wird unverdünntes AGI in zwei Applikationsgängen mit einem Gesamtproduktverbrauch von 100 g/m² auf die
30 Oberfläche gesprüht. Zwischen den Applikationsgängen werden feine Tröpfchen auf der Substratoberfläche mit einem Pinsel zu einem gleichmäßigen Flüssigkeitsfilm verteilt. Die Trocknungszeit zwischen den Applikationsgängen beträgt ½ Stunde. Die

abschließende Trocknungs- bzw. Aushärtungszeit beträgt rund 16 Stunden bei einer Temperatur von etwa 60 °C. Der Filzstifttest ist bestanden. Die Imprägnierung erzeugt auf dem Substrat eine nur schwach farbvertiefende Wirkung.

5 **Beispiel 7**

Grundierung mit Zonyl® 329 (stark verdünnt), Imprägnierung mit AGI (unverdünnt), verlängerte Abbindezeit der Grundierung:

- 10 1 Gew.-Teil Zonyl® 329 wird mit 19 Gew.-Teilen Wasser gemischt und mit einem Produktauftrag von 100 g/m² auf die Substratoberfläche gesprüht. Das Substrat wird 1 Tag bei einer Temperatur von etwa 20 °C und einer relativen Luftfeuchte von ca. 50 % im Labor gelagert. Die Grundierung erzeugt auf dem Substrat keine farbvertiefende Wirkung. Auf das Substrat wird ein Tropfen Wasser aufgebracht. Dieser verdunstet vollständig von der Substratoberfläche, ohne in das Substrat einzudringen (kein dunkler Fleck). Ein auf das Substrat aufgetragener Tropfen n-Decan kann nach 30 Sekunden Einwirkzeit entfernt werden, ohne einen dunklen Fleck zu hinterlassen. Im Anschluss daran wird unverdünntes AGI in zwei Applikationsgängen mit einem Gesamtproduktverbrauch von 100 g/m² auf die Oberfläche gesprüht. Zwischen den Applikationsgängen werden feine Tröpfchen auf der Substratoberfläche mit einem Pinsel zu einem gleichmäßigen Flüssigkeitsfilm verteilt. Die Trocknungszeit zwischen den Applikationsgängen beträgt ½ Stunde. Die abschließende Trocknungs- bzw. Aushärtungszeit beträgt rund 16 Stunden bei einer Temperatur von etwa 60 °C. Der Filzstifttest ist bestanden. Die Imprägnierung erzeugt auf dem Substrat keine farbvertiefende Wirkung.

25

Beispiel 8

Grundierung mit Zonyl® 329 (verdünnt), Imprägnierung mit Goldschmidt HL 100 (unverdünnt):

- 30 1 Gew.-Teil Zonyl® 329 wird mit 4 Gew.-Teilen Wasser gemischt und mit einem Produktauftrag von 100 g/m² auf die Substratoberfläche gesprüht. Das Substrat wird 1 Tag bei einer Temperatur von etwa 20 °C und einer relativen Luftfeuchte von ca.

50 % im Labor gelagert. Die Grundierung erzeugt auf dem Substrat eine nur schwach farbvertiefende Wirkung. Auf das Substrat wird ein Tropfen Wasser aufgebracht. Dieser verdunstet vollständig von der Substratoberfläche, ohne in das Substrat einzudringen (kein dunkler Fleck). Ein auf das Substrat aufgetragener Tropfen n-Decan kann nach 30 Sekunden Einwirkzeit entfernt werden, ohne einen dunklen Fleck zu hinterlassen. Im Anschluss daran wird HL 100 in einem Applikationsgang aufgesprüht und bei einer Temperatur von etwa 20 °C und einer relativen Luftfeuchte von ca. 50 % getrocknet. Die abschließende Trocknungs- bzw. Aushärtungszeit beträgt rund 16 Stunden bei einer Temperatur von etwa 60 °C. Der Produktverbrauch beträgt hierbei 50 g/m². Das Substrat zeigt eine stark Wasser abweisende Wirkung. Der Filzstifttest ist jedoch nicht bestanden, da die Imprägnierung keine oleophobierende Wirkung zeigt und die Grundierung aufgrund des verdünnten Einsatzes nur ungenügende Antigraffiti-eigenschaften aufweist. Die Imprägnierung erzeugt auf dem Substrat nur eine schwach farbvertiefende Wirkung.

15

Beispiel 9 (Vergleichsbeispiel)

Grundierung mit Goldschmidt HL 100 (verdünnt), Imprägnierung mit AGI unverdünnt:

1 Gew.-Teil HL 100 wird mit 9 Gew.-Teilen Ethanol gemischt. Die verdünnte Lösung wird mit einem Produktverbrauch von 100 g/m² auf die Oberfläche des Substrats gesprüht. Nach 1 Woche Reaktionszeit bei einer Temperatur von etwa 20 °C und einer relativen Luftfeuchte von ca. 50 % wird ein Tropfen Wasser auf die Substratoberfläche aufgetragen. Der Tropfen verdunstet, ohne in das Substrat einzudringen. Ein auf das Substrat aufgetragener Tropfen n-Decan dringt sofort in das Substrat ein (keine oleophoben Eigenschaften). Im Anschluss wird unverdünntes AGI in zwei Applikationsgängen mit einem Gesamtproduktverbrauch von 100 g/m² auf die Oberfläche gesprüht. Zwischen den Applikationsgängen werden feine Tröpfchen auf der Substratoberfläche mit einem Pinsel zu einem gleichmäßigen Flüssigkeitsfilm verteilt. Die Trocknungszeit zwischen den Applikationsgängen beträgt ½ Stunde. Die abschließende Trocknungs- bzw. Aushärtungszeit beträgt rund 16 Stunden bei einer Temperatur von etwa 60 °C. Der Filzstifttest ist

bestanden. Die Imprägnierung erzeugt auf dem Substrat eine farbvertiefende Wirkung.

11/5

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Verhinderung von Anfeuerungseffekten bei der Imprägnierung poröser anorganischer Substrate, indem man auf die zu behandelnde Substratoberfläche zunächst ein Grundiermittel aufbringt, die Grundierung trocknen und aushärten lässt, wobei die Substratoberfläche hydrophobe und oleophobe Eigenschaften erlangt, ein darauf aufgebrachteter Tropfen Wasser verdunstet, bevor er in das Substrat eindringt, und ein ebenfalls darauf aufgetragener Tropfen n-Decan nach 30 Sekunden Einwirkzeit entfernt werden kann, ohne dass die Tropfen dunkle Flecken auf der Substratoberfläche hinterlassen, und man nachfolgend die Imprägnierung durchführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Grundiermittel einsetzt, welches mindestens eine fluorfunktionelle Komponente enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Grundiermittel einsetzt, welches mindestens eine fluoralkylsilylfunktionelle Komponente enthält.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Grundiermittel einsetzt, welches mindestens ein Cokondensat aus mindestens einem fluoralkylfunktionellen Silan und mindestens einem aminoalkylfunktionellen Silan enthält.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Grundiermittel einsetzt, welches mindestens ein fluoralkylmodifiziertes Acrylatpolymer enthält.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
dass man ein Grundiermittel einsetzt, welches mindestens ein fluorfunktionelles
Acrylcopolymer enthält.

5

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,
dass man als Grundiermittel konzentrierte Wirkstoffsysteme oder solche mit
Wasser und/oder Alkohol verdünnte einsetzt.

10

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet,
dass man ein Grundiermittel mit einem Gehalt an fluorfunktionellen Wirkstoffen
von 0,5 bis 30 Gew.-% verwendet.

15

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet,
dass man das Grundiermittel durch Sprühen, Streichen, Rollen oder Rakeln
aufbringt.

20

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9,
dadurch gekennzeichnet,
dass man das Grundiermittel in einer Menge von 25 bis 200 g/m² aufbringt.

25

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10,
dadurch gekennzeichnet,
dass man die Grundierung bei einer Temperatur von 5 bis 60 °C und einer
relativen Luftfeuchte von 0 bis 90 % trocknen und aushärten lässt.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11,
dadurch gekennzeichnet,

dass man die Grundierung über mindestens 4 Stunden trocknen und aushärten lässt, bevor man die Imprägnierung aufbringt.

5

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12,
dadurch gekennzeichnet,

dass man das Imprägniermittel durch Sprühen, Streichen, Rollen oder Rakeln aufbringt.

10

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13,
dadurch gekennzeichnet,

dass man das Sprühen der hier eingesetzten Mittel nach dem Airless- oder HVLP-Verfahren durchführt.

15

15. Verwendung von fluoralkylgruppenmodifizierten bzw. fluorfunktionellen Acrylsystemen oder fluoralkyl-/aminoalkyl-/alkoxy- bzw. hydroxyfunktionellen Siloxansystemen oder fluoralkylfunktionellen Silan- bzw. Siloxansystemen oder Mischungen aus mindestens zwei der zuvor genannten Stoffe oder deren Lösungen in Wasser, Alkohol und/oder Lösemittel als Grundiermittel zur Verhinderung von Anfeuerungseffekten von Substraten bei Bautenschutzmaßnahmen durch Imprägnierung nach einem der Ansprüche 1 bis 14.

20

Zusammenfassung:**Verfahren zur Verhinderung von Anfeuerungseffekten bei Imprägnierungen von Substraten**

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein spezielles Verfahren zur Verhinderung von Anfeuerungseffekten bei der Imprägnierung poröser anorganischer Substrate, indem man auf die zu behandelnde Substratoberfläche zunächst ein Grundierungsmittel aufbringt, die Grundierung trocknen und aushärten lässt, wobei die Substratoberfläche hydrophobe und oleophobe Eigenschaften erlangt und darauf aufgetragene Tropfen Wasser verdunsten, bevor sie in das Substrat eindringen, und ein ebenfalls darauf aufgetragener Tropfen n-Decan nach etwa 30 Sekunden Einwirkzeit entfernt werden kann, ohne dass die Tropfen dunkle Flecken auf der Substratoberfläche hinterlassen, und man nachfolgend die Imprägnierung durchführt.

15

Ferner betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung von fluoralkylgruppenmodifizierten bzw. fluorfunktionellen Acrylsystemen oder fluoralkyl-/aminoalkyl-/alkoxy- bzw. hydroxyfunktionellen Siloxansystemen oder fluoralkylfunktionellen Silan- bzw. Siloxansystemen oder Mischungen aus mindestens zwei der zuvor genannten Stoffe oder deren Lösungen in Wasser und/oder Alkohol als Grundierungsmittel zur Verhinderung von Anfeuerungseffekten von Substraten bei Bautenschutzmaßnahmen durch Imprägnierung.

20



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.